



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 10 693.6

**Anmeldetag:** 12. März 2003

**Anmelder/Inhaber:** Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Schlagzähmodifizierte Polymer-Zusammensetzungen

**IPC:** C 08 L, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Dezember 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Agurks

10. März 2003

**Schlagzähmodifizierte Polymer-Zusammensetzungen**

Die Erfindung betrifft schlagzähmodifizierte Polyamid-Zusammensetzungen und  
5 daraus hergestellte Formteile, die sich durch ein gutes Eigenschaftsprofil hinsichtlich  
Bruchdehnung und elektrischer Leitfähigkeit auszeichnen.

DE-A 101 019 225 beschreibt allgemein Polymer-Zusammensetzungen enthaltend  
Polyamid, Pfropfpolymerisat, Vinyl(co)polymerisat, Verträglichkeitsvermittler und  
10 feinstteilige mineralische Partikel mit anisotroper Partikelgeometrie. Die Zusammen-  
setzung gemäß vorliegender Erfindung ist eine Auswahl im Hinblick auf diese  
Offenbarung.

Aus der EP 0 202 214 A sind Polymerblends aus einem Polyamid, einem Styrol/-  
15 Acrylnitril-Copolymerisat und einem Verträglichkeitsvermittler bekannt. Als Ver-  
träglichkeitsvermittler wird ein Copolymer aus einem vinylaromatischen Monomer  
und Acrylnitril, Methacrylnitril, C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkylmethacrylat oder C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl-  
acrylat in einem Gewichtsverhältnis von 85:15 bis 15:85 eingesetzt. Durch den  
Einsatz von Verträglichkeitsvermittlern soll eine erhöhte Schlagzähigkeit erreicht  
20 werden. Leitfähigkeitsadditive werden nicht beschrieben.

Aus JP 11 241 016.A2 sind Polyamid-Formmassen bekannt, die neben Polyamid  
kautschukmodifizierte Styrolpolymere, Pfropfpolymere auf Basis von Ethylen/Pro-  
pylen-Kautschuken und Talk mit einem Teilchendurchmesser von 1 bis 4 µm ent-  
25 halten.

EP-A 0 718 350 (=US 5,484,838) beschreibt Polymerblends aus einem kristallinen  
und einem amorphen bzw. halbkristallinen Polymer sowie 2 bis 7 Gew.-% elektrisch  
leitfähigem Kohlenstoff (Ruß) zur Herstellung geformter, thermoplastischer Gegen-  
stände, die in einem weiteren Schritt elektrostatisch lackiert werden.  
30

Im US-A 4 974 307 wird eine Methode beschrieben, eine Automobilkarosse aus Metall und Kunststoff herzustellen, die dann lackiert wird. Hierzu werden Formmassen und daraus hergestellte Formteile aus einem Polymerharz und einem leitfähigen Material beschrieben, deren Oberflächenwiderstände zwischen  $5 \times 10^2$  und  $1 \times 10^6 \Omega \times \text{cm}$  liegen. Um diese hohen Leitfähigkeiten zu erreichen, bedarf es einer hohen Additivierung mit Leitfähigkeitsadditiv, die einen negativen Einfluss auf Fließfähigkeit und Zähigkeit der entsprechenden Polymerformmasse hat.

Aus der EP 0 785 234 A1 sind kautschukmodifizierte Polymer-Zusammensetzungen bekannt, die als Verträglichkeitsvermittler ein Terpolymer aus Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid enthalten. Der Zusatz der Verträglichkeitsvermittler führt zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen. Nachteilig ist jedoch, dass das Gesamteigenschaftsprofil des Polymers, insbesondere das Verarbeitungsverhalten beim Spritzguss unter der Zugabe des Verträglichkeitsvermittlers leidet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, leitfähige Polyamidformmassen zur Verfügung zu stellen, die ein ausgezeichnetes Eigenschaftsprofil hinsichtlich Bruchdehnung und elektrischer Leitfähigkeit und einen guten E-Modul haben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Zusammensetzungen enthaltend Polyamid und 0,05 bis 5 Gew.-Teile elektrisch leitfähige Kohlenstoffpartikel sowie 0,5 bis 50 Gew.Teile Pfropfpolymerisat.

Bevorzugt ist eine Polymer-Zusammensetzung enthaltend

- (A) 25 bis 75, vorzugsweise 30 bis 70, besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-Teile Polyamid
- (B) 1 bis 65, vorzugsweise 3 bis 50, besonders bevorzugt 5 bis 55, insbesondere 15 bis 50 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat

- (C) 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 4, besonders bevorzugt 0,5 bis 3,5 Gew.-Teile elektrisch leitfähige Kohlenstoff-Nanofibrillen und
- (D) 0,5 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-Teile thermoplastische Polymere mit polaren Gruppen.

5

Die Zusammensetzung kann als weitere Komponenten beispielsweise Vinyl(co)polymerisat (Komponente E) und Polymeradditive (F) (wie Stabilisatoren) enthalten.

10

Es wurde gefunden, dass ein Kunststoff mit obiger Zusammensetzung eine ausgezeichnete Eigenschaftskombination hinsichtlich Bruchdehnung und elektrischer Leitfähigkeit zeigt. Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gute Elastizitätsmodule auf und zeichnen sich durch eine cokontinuierliche Morphologie aus.

15

Die erfindungsgemäß geeigneten Komponenten der Polymer-Zusammensetzung werden nachfolgend beispielhaft erläutert.

#### Komponente A

20

Erfindungsgemäß geeignete Polyamide (Komponente A) sind bekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar.

25

Erfindungsgemäß geeignete Polyamide sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können dies teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein. Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten geeignet. Weiterhin kommen teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise

30

aus m- und/oder p-Xylylendiamin und/oder Hexamethyldiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexa-methyldiamin und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung prinzipiell bekannt ist.

5

Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

10

Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt werden. Sie werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen wie Ethylendiamin, Hexamethyldiamin, Decamethyldiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, m- und/oder p-Xylylendiamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan mit Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Isophthalsäure und

20

Terephthalsäure.

Auch Copolymere, die durch Polykondensation mehrerer Monomere erhalten werden, sind geeignet, ferner Copolymere, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure,  $\omega$ -Aminoundecansäure oder  $\omega$ -Aminolaurinsäure oder ihren

25

Lactamen, hergestellt werden.

Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus Isophthalsäure, Hexamethyldiamin und weiteren Diaminen wie 4,4-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexa-methyldiamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan und  $\epsilon$ -Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-Di-

30

methyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und Laurinlactam; oder aus Terephthalsäure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diamin.

5 Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der Stellungsisomeren Diamindicyclohexalmethane eingesetzt werden, die sich zusammensetzen aus

70 bis 99 mol-%	des 4,4'-Diamino-Isomeren,
1 bis 30 mol-%	des 2,4'-Diamino-Isomeren und
0 bis 2 mol-%	des 2,2'-Diamino-Isomeren,

gegebenenfalls entsprechend höher kondensierten Diaminen, die durch Hydrierung von Diaminodiphenylmethan technischer Qualität erhalten werden. Die Isophthalsäure kann bis zu 30 % durch Terephthalsäure ersetzt sein.

Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt von 2,5 bis 4,0 auf.

Die Polyamide können allein oder in beliebiger Mischung untereinander in Komponente A enthalten sein.

### **Komponente B**

Die Komponente B umfasst ein oder mehrere kautschukmodifizierte Pfropfpolymerisate. Das kautschukmodifizierte Pfropfpolymerisat B umfasst ein statistisches (Co)-polymerisat aus Vinylmonomeren B.1, vorzugsweise gemäß B.1.1 und B.1.2, sowie einen mit Vinylmonomeren, vorzugsweise gemäß B.1.1 und B.1.2 gepfropften Kautschuk B.2. Die Herstellung von B erfolgt in bekannter Weise durch radikalische Polymerisation, z.B. nach einem Emulsions-, Masse- oder Lösungs- oder Masse-

Suspensions-Polymerisationsverfahren, wie z.B. in den US-A 3 243 481, US-A 3 509 237, US-A 3 660 535, US-A 4 221 833 und US-A 4 239 863 beschrieben. Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-A 4 937 285 erhältlich sind.

Bevorzugt sind ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-% wenigstens eines Vinylmonomeren B.1 auf 95 bis 5, vorzugsweise 80 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen B.2 mit Glasübergangstemperaturen  $< 10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $< -10^{\circ}\text{C}$ .

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierte Styrole wie p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, (Meth)acrylsäure- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat. Bevorzugte Monomere B.1.2 sind ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)acrylsäure- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren wie Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-maleinimid oder Mischungen davon.

Besonders bevorzugte Monomere B.1.1 sind Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und/oder Methylmethacrylat, besonders bevorzugte Monomere B.1.2 sind Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und/oder Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die kautschukmodifizierten Pfropfpolymerisate B geeignete Kautschuke B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke. Ebenso sind Komposite aus verschiedenen der genannten Kautschuke als Pfropfgrundlagen geeignet.

Bevorzugte Kautschuke B.2 sind Dienkautschuke (z.B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Vinylmonomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb 10°C, vorzugsweise unterhalb -10°C liegt. Besonders bevorzugt wird reiner Polybutadienkautschuk. Weitere copolymerisierbare Monomere können bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30, insbesondere bis zu 20 Gew.-% (bezogen auf die Kautschukgrundlage B.2) in der Kautschukgrundlage enthalten sein.

10

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

15

Besonders bevorzugt sind Pffropfpolymerisate auf Basis von Ethylen-Propylen Kautschuken (EPR) oder Kautschuken auf Basis Ethylen-Propylen und nicht-konjugiertem Dien (EPDM) gemäß JP 11 24 1016 A2 als Pffropfgrundlage von den Pffropfpolymerisaten gemäß Komponente B der vorliegenden Erfindung ausgenommen.

20

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pffropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pffropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

30



Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 und DE-A 3 631 539 beschrieben werden.

- 5 Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

- 10 Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

- 15 Die Komponente B kann, falls erforderlich und wenn dadurch die Kautschukeigenschaften der Komponente B.2 nicht beeinträchtigt werden, zusätzlich noch geringe Mengen, üblicherweise weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf B.2, vernetzend wirkender ethylenisch ungesättigter Monomeren enthalten. Beispiele für solche vernetzend wirkenden Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 20 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Alkylendiol-di(meth)-acrylate, Polyester-di(meth)-acrylate, Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Trivinylcyanurat, Triallylcyanurat, Allyl-(meth)-acrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Triallylphosphat und Diallylphthalat.

- 25 Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

- 30 Das kautschukmodifizierte Pfropfpolymerisat B wird im Falle der Herstellung mittels Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensionspolymerisation erhalten durch Pfropf-

polymerisation von 50 bis 99, bevorzugt 65 bis 98, besonders bevorzugt 75 bis 97 Gew.-Teilen eines Gemisches aus 50 bis 99, bevorzugt 60 bis 95 Gew.-Teilen Monomeren gemäß B.1.1 und 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-Teilen Monomeren gemäß B.1.2 in Gegenwart von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 35, besonders bevorzugt 2 bis 15, insbesondere 2 bis 13 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente B.2.

Der mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  der gepfropften Kautschukteilchen weist im Allgemeinen Werte von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 0,2 bis 1  $\mu\text{m}$  auf.

Der mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  der resultierenden gepfropften Kautschukteilchen, die mittels Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensionspolymerisationsverfahren erhältlich sind, (ermittelt durch Auszählung an elektronenmikroskopischen Aufnahmen) liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,8 bis 2,5  $\mu\text{m}$ .

Die Pfropfcopolymerisate können allein oder in beliebiger Mischung untereinander in Komponente B enthalten sein.

### Komponente C

Erfindungsgemäße Kohlenstoff-Nanofibrillen haben typischerweise die Form von Röhren, die aus Graphit-Schichten gebildet werden. Die Graphitlagen sind in konzentrischer Art um die Zylinderachse angeordnet.

Kohlenstoff-Nanofibrillen haben einen Längen-zu-Durchmesser-Verhältnis von wenigstens 5, vorzugsweise von mindestens 100, besonders bevorzugt von mindestens 1000. Der Durchmesser der Nanofibrillen liegt typischerweise im Bereich von 0,003 bis 0,5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise im Bereich von 0,005 bis 0,08  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt im Bereich von 0,006 bis 0,05  $\mu\text{m}$ . Die Länge der Kohlenstoff-Nanofibrillen beträgt typischerweise 0,5 bis 1000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,8 bis 100  $\mu\text{m}$ , besonders

bevorzugt 1 bis 10  $\mu\text{m}$ . Die Kohlenstoff-Nanofibrillen besitzen einen hohlen, zylinderförmigen Kern, um den die Graphitlagen formal gewickelt sind. Dieser Hohlraum hat typischerweise einen Durchmesser von 0,001 bis 0,1  $\mu\text{m}$ , bevorzugt einen Durchmesser von 0,008 bis 0,015  $\mu\text{m}$ . In einer typischen Ausführungsform der Kohlenstoff-Nanofibrillen besteht die Wand der Fibrille um den Hohlraum beispielsweise aus 8 Graphitlagen. Die Kohlenstoff-Nanofibrillen können dabei als Aggregate von bis zu 1000  $\mu\text{m}$  Durchmesser, vorzugsweise bis zu 500  $\mu\text{m}$  Durchmesser aus mehreren Nanofibrillen vorliegen. Die Aggregate können die Form von Vogelnestern, von gekämmtem Garn oder von offenen Netzstrukturen besitzen.

10

Die Zugabe der Kohlenstoff-Nanofibrillen kann vor, während oder nach der Polymerisation der Monomere zum Thermoplasten der Komponente A) erfolgen. Erfolgt die Zugabe der Kohlenstoff-Nanofibrillen nach der Polymerisation, so erfolgt sie vorzugsweise durch Zugabe zur Thermoplastenschmelze in einem Extruder oder in einem Knetter. Durch den Compoundiervorgang im Knetter oder Extruder können insbesondere die bereits beschriebenen Aggregate weitgehend oder sogar vollständig zerkleinert werden und die Kohlenstoff-Nanofibrillen in der Thermoplastenmatrix dispergiert werden.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform können die Kohlenstoff-Nanofibrillen als hochkonzentrierte Masterbatche in Thermoplasten, die bevorzugt aus der Gruppe der als Komponente A) eingesetzten Thermoplaste gewählt werden, zudosiert werden. Die Konzentration der Kohlenstoff-Nanofibrillen in den Masterbatchen liegt im Bereich von 5 bis 50, bevorzugt 8 bis 30, besonders bevorzugt im Bereich von 12 bis 22 Gew.-%, bezogen auf das Masterbatch. Die Herstellung von Masterbatchen ist beispielsweise in US-A 5,643,502 beschrieben. Durch den Einsatz von Masterbatchen kann insbesondere die Zerkleinerung der Aggregate verbessert werden. Die Kohlenstoffnanofibrillen können bedingt durch die Verarbeitung zur Formmasse bzw. Formkörper in der Formmasse bzw. im Formkörper kürzere Längenverteilungen als ursprünglich eingesetzt aufweisen.

20

25

30

Kohlenstoff-Nanofibrillen werden beispielsweise von der Fa. Hyperion Catalysis oder der Fa. Applied Sciences Inc. angeboten. Die Synthese der Kohlenstoff-Nanofibrillen erfolgt beispielsweise in einem Reaktor, der ein Kohlenstoff enthaltendes Gas und einen Metallkatalysator enthält, wie es z.B. in US-A 5,643,502 beschrieben wird.

### **Komponente D**

Als Verträglichkeitsvermittler gemäß Komponente D) werden vorzugsweise thermoplastische Polymere mit polaren Gruppen eingesetzt.

Erfindungsgemäß kommen Polymere zum Einsatz, die

D.1 ein vinylaromatisches Monomer,

D.2 wenigstens ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe C<sub>2</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkylmethacrylate, C<sub>2</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkylacrylate, Methacrylnitrile und Acrylnitrile und

D.3  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Komponenten enthaltend Dicarbonsäureanhydride enthalten.

Als vinylaromatische Monomere D.1 ist Styrol besonders bevorzugt, als die Komponente D.2 ist besonders bevorzugt Acrylnitril, als  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Komponenten enthaltend Dicarbonsäureanhydride D.3 ist besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid.

Vorzugsweise werden als Komponente D.1, D.2 und D.3 Terpolymere der genannten Monomeren eingesetzt. Dem gemäß kommen vorzugsweise Terpolymere von Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid zum Einsatz. Diese Terpolymere tragen insbesondere zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und Reißdehnung bei. Die Menge an Maleinsäureanhydrid in dem Terpolymer kann in weiten Grenzen schwanken. Vorzugsweise beträgt die Menge 0,2 bis 5 mol-%.

Besonders bevorzugt sind Mengen zwischen 0,5 und 1,5 mol-%. In diesem Bereich werden besonders gute mechanische Eigenschaften bezüglich Zugfestigkeit und Reißdehnung erzielt.

- 5 Das Terpolymer kann in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Eine geeignete Methode ist das Lösen von Monomerkomponenten des Terpolymers, z.B. des Styrols, Maleinsäureanhydrids oder Acrylnitrils in einem geeigneten Lösemittel, z.B. Methylethylketon (MEK). Zu dieser Lösung werden ein oder gegebenenfalls mehrere chemische Initiatoren hinzugesetzt. Geeignete Initiatoren sind z.B. Peroxide. Sodann
- 10 wird das Gemisch für mehrere Stunden bei erhöhten Temperaturen polymerisiert. Anschließend werden das Lösemittel und die nicht umgesetzten Monomere in an sich bekannter Weise entfernt.

- Das Verhältnis zwischen der Komponente D.1 (vinylaromatisches Monomer) und der
- 15 Komponente D.2, z.B. dem Acrylnitrilmonomer in dem Terpolymer liegt vorzugsweise zwischen 80:20 und 50:50. Um die Mischbarkeit des Terpolymers mit dem Pfropfcopolymer B zu verbessern, wird vorzugsweise eine Menge an vinylaromatischen Monomer D.1 ausgewählt, die der Menge des Vinylmonomeren B.1 in dem Pfropfcopolymer B entspricht.

- 20 Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Verträglichkeitsvermittler D sind in den EP-A 785 234 und EP-A 202 214 beschrieben. Erfindungsgemäß bevorzugt sind insbesondere die in der EP-A 785 234 genannten Polymere.

- 25 Die Verträglichkeitsvermittler können in Komponente D allein oder in beliebiger Mischung untereinander enthalten sein.

- Eine weitere, als Verträglichkeitsvermittler besonders bevorzugte Substanz ist ein Terpolymer von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 2,1:1 enthaltend
- 30 1 mol-% Maleinsäureanhydrid.

Die Menge der Komponente D in den erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen liegt vorzugsweise zwischen 0,5 und 30 Gew.-Teilen, insbesondere zwischen 1 und 20 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt zwischen 2 und 10 Gew.-Teilen. Höchst bevorzugt sind Mengen zwischen 3 und 7 Gew.-Teilen.

5

### **Komponente E**

Die Komponente E umfasst ein oder mehrere thermoplastische Vinyl(Co)Polymerisate.

10

Geeignete Vinyl(Co)Polymerisate sind Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

15

E.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

20

E.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat) und/oder Imide ungesättigter Carbonsäuren (z.B. N-Phenylmaleinimid).

25

Die (Co)Polymerisate E sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

30 Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus E.1 Styrol und E.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate E sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte  $M_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15.000 und 200.000.

Die Vinyl(Co)Polymerisate können in Komponente E allein oder in beliebiger Mischung untereinander enthalten sein.

Die Komponente E ist in der Polymer-Zusammensetzung vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 40 Gew.-Teilen, insbesondere von 0 bis 30 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt von 5 bis 25 Gew.-Teilen enthalten.

#### **Komponente F**

Die erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen können übliche Additive, wie Flammenschutzmittel, Anti-Dripping-Mittel, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente und Hydrophobierungsmittel wie Phenol-Formaldehyd-Harze enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können im Allgemeinen 0,01 bis 20 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamt-Zusammensetzung, Flammenschutzmittel enthalten. Beispielhaft werden als Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Aluminiumoxide, Titandioxide, Antimonoxide, Barium-metaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdänoxid, Ammoniummolybdat, Zinnborat, Ammoniumborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

Als Flammschutzverbindungen können ferner Phosphorverbindungen, wie sie in der EP-A 363 608, EP-A 345 522 und/oder EP-A 640 655 beschrieben sind, eingesetzt werden.

5

Geeignete Füll- und Verstärkungsmaterialien sind beispielsweise Glasfasern, gegebenenfalls geschnitten oder gemahlen, Glasperlen, Glaskugeln, Silicate, Quarz und Titandioxid oder deren Mischungen. Vorzugsweise werden als Verstärkungsmaterial geschnittene oder gemahlene Glasfasern eingesetzt.

10

Geeignete Hydrophobierungsmittel sind beispielsweise Phenol Formaldehyd-Harze. Sie werden durch Kondensationreaktion aus Phenolen mit Aldehyden, bevorzugt Formaldehyd, durch Derivatisierung der dabei resultierenden Kondensate oder durch Addition von Phenolen an ungesättigten Verbindungen, wie z.B. Acetylen, Terpene etc. hergestellt. Die Kondensation kann dabei sauer oder basisch erfolgen und das Molverhältnis von Aldehyd zu Phenol von 1 : 0,4 bis 1 : 2,0 betragen. Hierbei fallen Oligomere bzw. Polymere mit einer Molmasse von 150 – 5000 g/mol an. Bevorzugt enthalten die Formmassen Phenol-Formaldehyd Harze, die im allgemeinen in einer Menge von bis zu 15, vorzugsweise 1 bis 12 und insbesondere 2 bis 8 Gew.-Teilen zugesetzt werden.

15

20

Alle Gewichtsteil-Angaben in dieser Anmeldung sind so zu normieren, dass die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten gleich 100 gesetzt wird.

25

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei das Entformungsmittel in Form einer koagulierten Mischung eingesetzt wird.

30



Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

- 5 Die erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen können zur Herstellung von Formteilen jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formteile durch Spritzguss hergestellt werden. Beispiele für Formteile sind: Gehäuseteile jeder Art, beispielsweise für Haushaltsgeräte wie Elektrorasierapparate, Flatscreens, Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz- und
- 10 Schienenfahrzeuge. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formteilen verwendet werden:

- 15 Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Schiffe, Busse, andere Kraftfahrzeuge und Luftfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung, Flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler und
- 20 andere Karosserieteile für KFZ, Wärmeisolierte Transportbehältnisse, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

- 25 Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formteilen durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Formteilen jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formteile aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.
- 30

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

**Beispiele**

**Eingesetzte Komponenten :**

5      **Komponente A**

Polyamid 6: Durethan® B 29 der Bayer AG

**Komponente B**

10      Pfpfopolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisates aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmig vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50} = 0,28$  mm), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

**Komponente C1:**

15      Das Leitfähigkeitsadditiv C) wird in Form eines Masterbatches eingesetzt.  
C1 ist ein Masterbatch mit einem Gew.-Anteil von 20 % Kohlenstoff-Nanofibrillen in Polyamid 6 (Carbon Nanotubes der Fa. Hyperion Catalysis International, Cambridge, MA 02138, USA).

20      **Komponente D**

Terpolymer von Styrol und Acrylnitril mit einem Gewichtsverhältnis von 2,1:1 enthaltend 1 Mol-% Maleinsäureanhydrid

**Komponente E**

25      Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C)

30      In der folgenden Tabelle werden in den Beispielen die Rezepturen A und B verwendet:

**Rezeptur A**

- 5 X in Gew.-% : Blend aus Polyamid gemäß Komponente A) und Masterbatch aus Polyamid und Nanofibrillen gemäß Komponente C1
- 100-X in Gew.-%: Gemisch aus Komponente B (67 Gew. %), Komponente E (33 Gew. %) und

**Rezeptur B :**

- 10 X in Gew.-% : Blend aus Polyamid gemäß Komponente A) und 20 Gew.-% Masterbatch aus Polyamid und Nanofibrillen gemäß Komponente C1
- 15 100-X in Gew.-% : Gemisch aus Komponente B (59,6 Gew. %), Komponente E (Gew. 29,4 %) und Komponente D (Gew. 11 %)

Die Rezepturen A und B enthalten jeweils noch 1 % Polymeradditive.

- 20 Die einzelnen Bestandteile werden vermischt und in einem Zweisechneckenextruder bei 260°C compoundiert.

## Meßmethoden

### **Zug-Dehnungs-Messungen**

5 Zug-Dehnungs-Eigenschaften wurden mit einer Instron-Zugmaschine (Modell 4202) gemäß ISO-Vorschrift 527 vermessen. Es wurde eine 5 kN-Meßdose verwendet. Die knochenförmigen Probenkörper waren 150 mm lang und 4 mm dick, der Abstand der Spannköpfe betrug 115 mm, die Probenmeßlänge 101,5 mm. Der Young-Modul wurde gemäß ISO 1873-2 bei einer Querschnittsgeschwindigkeit von 1 mm/min mit  
10 einem Extensometer von 50 mm Meßlänge gemessen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Sehnenmethode, bei der eine Gerade durch die beiden Meßpunkte bei 0,05 % und 0,25 % Dehnung gelegt wurde. Es wurden mindestens sechs Probenkörper gemessen. Mit einer Querschnittsgeschwindigkeit von 50 mm/min wurden Fließspannung und Bruchdehnung bestimmt.

15

### **Leitfähigkeitsmessung**

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte nach der Zweipunktmethode. Hierfür wurden DMA-Probekörper entsprechend Fig. 1 präpariert. DMA steht für  
20 Dynamisch Mechanische Analyse. Die verwendeten DMA-Probekörper werden über Spritzguss hergestellt und weisen Dimensionen von 50 mm x 6 mm x 2 mm auf. Diese DMA-Probekörper werden mit flüssigem Stickstoff gekühlt, damit die Kautschukphase eingefroren ist und anschließend mit durchgebrochen wird. Die Bruckstücke weisen dann Dimensionen von 6 mm x 2 mm auf und eine Dicke von  
25 typischerweise ca. 2 mm. Die Dicke wird jeweils ausgemessen und fließt in den spezifischen Widerstand ein.

Die Aufnahme der Stromstärke / Spannungs - Kurve erfolgte mit Hilfe eines Zahner Elektrik IM5d Potentiostats. Anschließend wurden die genauen Abmessungen des  
30 Probekörpers bestimmt und der spezifische Widerstand  $R_{spez}$  gemäß Gleichung (1) errechnet.

- 5 Durch Messung der Stromstärke / Spannungs – Kurven in einem Bereich, in dem sich der Probekörper wie ein ohmscher Widerstand verhält, kann aus der Steigung der Geraden der Widerstand des Körpers berechnet werden. Nach Bestimmung der genauen Abmessungen des Bruchstückes wird wie folgt der spezifische Widerstand  $R_{spez}$  in  $\Omega\text{cm}$  berechnet:

$$R_{spez} = \frac{R \cdot L}{F} \quad (\text{Gleichung 1})$$

- 10 mit

$R$  = Widerstand in  $\Omega$ ,

$L$  = Abstand zwischen den beiden Kontaktflächen in cm und

$F$  = Größe einer Fläche in  $\text{cm}^2$ .

- 15

**Tabelle 1:**

(Mengenangaben in Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung)

Bei- spiel	PA- Masterbatch (X %)	Komp.C (Nanotube)	Rezeptur	E- Modul [Mpa]	Bruch- dehnung [%]	Spez. Widerstand [ $\Omega/\text{cm}$ ]
1V	40	2,0	A	1829	19	330 100
2 E	40	2,0	B	2118	55	154 000

- 20 V= Vergleich

E = Erfindungsgemäß

Deutlich zu erkennen ist die Erniedrigung des spez. Widerstandes wenn die gleiche Menge an Leitfähigkeitsadditiv zur Zusammensetzung zugegeben wird. (Bsp. 1V,

2E). So erhält man neben einer Erhöhung des E-Moduls und der Bruchdehnung auch eine Erhöhung der Leitfähigkeit um mehr als das Doppelte (vgl. 1V und 2E).

**Patentansprüche**

1. Zusammensetzung enthaltend
  - 5 A) 25 bis 75 Gew.-Teile Polyamid
  - B) 1 bis 65 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat
  - C) 0,05 bis 5 Gew.-Teile elektrisch leitfähige Kohlenstoff-Nanofibrillen und
  - 10 D) 0,5 bis 30 Gew.-Teile thermoplastische Polymere mit polaren Gruppen.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, enthaltend
  - 15 30 bis 70 Gew.-Teile Komponente A)
  - 3 bis 50 Gew.-Teile Komponente B)
  - 0,2 bis 4 Gew.-Teile Komponente C) und
  - 1 bis 20 Gew.-Teile Komponente D).
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, enthaltend mindestens eine weitere  
20 Komponente ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polymeradditive.
4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, enthaltend ein oder mehrere Pfropf-  
polymerisate aus wenigstens einem Vinylmonomeren auf mindestens eine  
25 Pfropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur  $\leq 10^{\circ}\text{C}$ .
5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, enthaltend Pfropfpolymerisat von wenigstens einem Monomer ausgewählt aus
  - 30 B.1.1 Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierte Styrole (Meth)Acrylsäure- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylester und

B.1.2 ungesättigten Nitrilen, (Meth)Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester und Derivaten ungesättigter Carbonsäuren auf

5 eine Pfropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur  $\leq 10^{\circ}\text{C}$ .

6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, wobei die Pfropfgrundlage ausgewählt ist aus mindestens einem Kautschuk der Gruppe der Dienkautschuke, Copolymerisate von Dienkautschuken Acrylatkautschuke, Polyurethansilikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, wobei die Pfropfgrundlage ausgewählt ist aus mindestens einem Kautschuk bestehend aus Dienkautschuken, Copolymerisaten von Dienkautschuken, Acrylatkautschuken und Ethylen/Propylen-Kautschuken.

8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, wobei die Pfropfgrundlage Polybutadien ist.

9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 und 4, enthaltend Copolymerisate D) aus

D.1 einem vinylaromatischen Monomer,

D.2 wenigstens ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe C<sub>2</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkylmethacrylaten, C<sub>2</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkylacrylate, Acrylnitril und Methacrylnitril und

D.3 wenigstens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Komponente enthaltend Dicarbonsäureanhydrid.

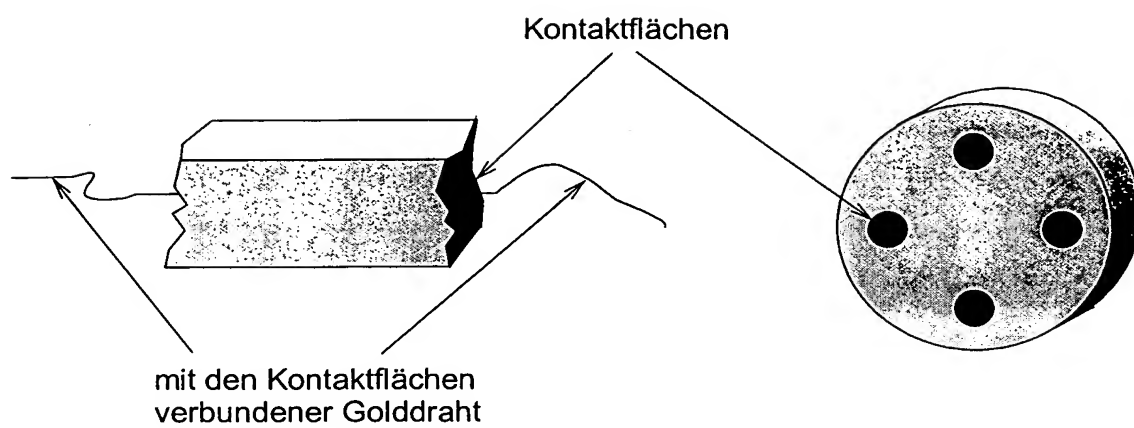


10. Verwendung der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, zur Herstellung von Formteilen.
11. Formteile erhältlich aus einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 1.

**Schlagzähmodifizierte Polymer-Zusammensetzungen**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die Erfindung betrifft schlagzähmodifizierte Polyamid-Zusammensetzungen und daraus hergestellte Formteile, die sich durch ein gutes Eigenschaftsprofil hinsichtlich Bruchdehnung und elektrischer Leitfähigkeit auszeichnen.



**Fig. 1:** Unterschiedliche Kontaktierungsmöglichkeiten bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Kunststoffen